

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-330970

(P 2 0 0 1 - 3 3 0 9 7 0 A)

(43) 公開日 平成13年11月30日 (2001. 11. 30)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テマコード (参考)
G03F 7/42		G03F 7/42	2H096
C09D 9/00		C09D 9/00	4J038
H01L 21/027		H01L 21/308	E 5F043
21/308		21/30	572 B 5F046

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2000-152067 (P 2000-152067)	(71) 出願人	000002853 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 12 号 梅田センタービル
(22) 出願日	平成12年 5 月 23 日 (2000. 5. 23)	(72) 発明者	毛塚 健彦 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
		(72) 発明者	板野 充司 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
		(74) 代理人	100065215 弁理士 三枝 英二 (外 6 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微細パターン用ポリマー剥離液組成物

(57) 【要約】

【課題】 I C や L S I 等の半導体素子或いは液晶パネル素子の製造に好適に使用される、金属に対する低腐食性とポリマーの高剥離性を兼ね備えたポリマー剥離液を提供する。

【解決手段】 (1) フッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも 1 種； (2) アニオン系界面活性剤； (3) ヘテロ原子を有する有機溶媒； 及び (4) 水を含むことを特徴とする微細パターン用ポリマー剥離液組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(1) フッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも1種；(2) アニオン系界面活性剤；(3) ヘテロ原子を有する有機溶媒；及び(4) 水を含むことを特徴とする微細パターン用ポリマー剥離液組成物。

【請求項2】アニオン系界面活性剤が、スルホン酸基を有することを特徴とする請求項1記載の微細パターン用ポリマー剥離液組成物。

【請求項3】アニオン系界面活性剤が、 $C_nH_mC_pH_q(SO_3M)$  ( $p, h$ はフェニレン基、 $n$ は1～30、 $m$ は3～61、 $M$ は水素または塩を表す)であることを特徴とする請求項2記載の微細パターン用ポリマー剥離液組成物。

【請求項4】アニオン系界面活性剤が $C_nH_mPh(SO_3M)$  ( $p, h$ はフェニレン基、 $n$ は1～30、 $m$ は3～61、 $M$ は水素または塩を表す)であることを特徴とする請求項2記載の微細パターン用剥離液組成物。

【請求項5】界面活性剤の含有量が、0.001～10質量%であることを特徴とする請求項1～4記載の微細パターン用ポリマー剥離液組成物。

【請求項6】フッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも1種が、フッ化水素酸とアンモニア、ヒドロキシルアミン類、脂肪族アミン類、芳香族アミン類、脂肪族ないし芳香族第4級アンモニウム塩からなる群から選ばれるフッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～5記載の微細パターン用ポリマー剥離液組成物。

【請求項7】ヘテロ原子を有する有機溶媒が、 $N,N$ -ジメチルホルムアミド、 $N,N$ -ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、 $N$ -メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、エチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール(IPA)、1-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、 $t$ -ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、4-ヘプタノール、1-オクタノール、1-ノニルアルコール、1-デカノール、1-ドデカノールなどのアルコール類；エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、プロピレングリコール、2,3-ブタンジオール、グリセリンなどのポリオール類、アセトン、アセチルアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどのアルデヒド類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのアルキレングリコールモノアルギルエーテル；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、トリフルオロエタノール、ペンタフルオロプロパノール、2,2,

3,3-テトラフルオロプロパノール等のフッ素アルコール等のフッ素アルコール、スルホラン、ニトロメタンからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～6に記載の微細パターン用ポリマー剥離液組成物。

【請求項8】水の濃度が60重量%以下である請求項7記載の微細パターン用ポリマー剥離液組成物。

【請求項9】 $NR_xF$  ( $R$ は水素又は $R$ はフッ素原子で置換されていても良い炭素数1～4の直鎖又は分枝を有する低級アルキル基、フッ素原子で置換されていても良いフェニル基を示す)で表されるフッ化物塩の濃度が1質量%以下及び/又は、 $NR_xHF$  ( $R$ は前記に定義されたとおりである)で表される重フッ化物塩の濃度が0.001～1質量%、水濃度が60質量%以下、残部がイソプロピルアルコール、エタノール及びメタノールからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～8記載の微細パターン用ポリマー剥離液組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリマー剥離液組成物に関し、詳しくは、ICやLSI等の半導体素子或いは液晶パネル素子の製造に好適に使用される微細パターン用ポリマー剥離液組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術及びその課題】ICやLSI等の半導体素子や液晶パネル素子は、基板上に形成されたアルミニウム、銅、アルミニウム-銅合金等の導電性金属膜やSiO<sub>2</sub>膜等の絶縁膜上にフォトリソ技術によりレジストパターンを形成し、導電性金属膜や絶縁膜を選択的にエッチングし、残存するレジストをアッシング、ポリマー剥離液等により除去して製造されている。

【0003】微細パターン用ポリマー剥離液としては、例えば特開平9-197681号公報及び特開2000-47401号公報に記載されるように、フッ化物塩水溶液に、DMF、DMSOなどの水溶性有機溶媒、必要に応じてさらにフッ化水素酸を加えたものが知られている。しかしながら、金属に対する低腐食性とポリマーの高剥離性は両立することが困難であり、従来のポリマー剥離液はこれらのバランスにおいて改善の余地があった。

【0004】本発明は、ICやLSI等の半導体素子或いは液晶パネル素子の製造に好適に使用される、金属に対する低腐食性とポリマーの高剥離性を兼ね備えたポリマー剥離液を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記のポリマー剥離液を提供するものである。

項1. (1) フッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも1種；(2) アニオン系界面活性剤；(3) ヘテロ原子を有する有機溶媒；及び(4) 水を含むことを特徴とする微

細パターン用ポリマー剥離液組成物。

項2. アニオン系界面活性剤が、スルホン酸基を有することを特徴とする項1記載の微細パターン用ポリマー剥離液組成物。

項3. アニオン系界面活性剤が、 $C_nH_mC_6H_5(SO_3M)Oph$  ( $SO_3M$ ) ( $ph$ はフェニレン基、 $n$ は1~30、 $m$ は3~61、 $M$ は水素または塩を表す)であることを特徴とする項2記載の微細パターン用ポリマー剥離液組成物。

項4. アニオン系界面活性剤が $C_nH_mph(SO_3M)$  ( $ph$ はフェニレン基、 $n$ は1~30、 $m$ は3~61、 $M$ は水素または塩を表す)であることを特徴とする項2記載の微細パターン用剥離液組成物。

項5. 界面活性剤の含有量が、0.001~10質量%であることを特徴とする項1~4記載の微細パターン用ポリマー剥離液組成物。

項6. フッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも1種が、フッ化水素酸とアンモニア、ヒドロキシルアミン類、脂肪族アミン類、芳香族アミン類、脂肪族ないし芳香族第4級アンモニウム塩からなる群から選ばれるフッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも1種であることを特徴とする項1~5記載の微細パターン用ポリマー剥離液組成物。

項7. ヘテロ原子を有する有機溶媒が $N,N$ -ジメチルホルムアミド、 $N,N$ -ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、 $N$ -メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、エチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール(IPA)、1-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、 $t$ -ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、4-ヘプタノール、1-オクタノール、1-ノニルアルコール、1-デカノール、1-ドデカノールなどのアルコール類；エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、プロピレングリコール、2,3-ブタンジオール、グリセリンなどのポリオール類、アセトン、アセチルアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどのアルデヒド類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのアルキレングリコールモノアルキルエーテル；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、トリフルオロエタノール、ペンタフルオロプロパノール、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール等のフッ素アルコール等のフッ素アルコール、スルホラン、ニトロメタンからなる群から選ばれる少なくとも1種である項1~6に記載の微細パターン用ポリマー剥離液組成物。

項8. 水の濃度が60重量%以下である項7記載の微

細パターン用ポリマー剥離液組成物。

項9.  $NR_nF$  ( $R$ は水素又は $R$ はフッ素原子で置換されていても良い炭素数1~4の直鎖又は分枝を有する低級アルキル基、フッ素原子で置換されていても良いフェニル基を示す)で表されるフッ化物塩の濃度が1質量%以下及び/又は、 $NR_nHF$  ( $R$ は前記に定義されたとおりである)で表される重フッ化物塩の濃度が0.001~1質量%、水濃度が60質量%以下、残部がイソプロピルアルコール、エタノール及びメタノールからなる群から選ばれる少なくとも1種である項1~8記載の微細パターン用ポリマー剥離液組成物。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明で用いられるアニオン系界面活性剤としては、親水基が一般式  $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$  ( $M$ は水素または塩を表す)であるそれぞれカルボン酸型、スルホン酸型、硫酸エステル型の界面活性剤が好ましい。 $M$ で表される塩としては、アルカリ金属などの金属塩、アンモニウム塩、第一、第二又は第三アミン塩が挙げられる。カルボン酸型の界面活性剤としては、 $CF_3(CF_2)_nCOOH$ 、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_nCOOH$ 、 $HCF_2(CF_2)_nCOOH$ 、 $CF_3(CF_2)_nCH=CH(CF_2)_mCOOH$ 、 $Cl(CF_2CF_2)_nCF_3COOH$  [ただし、 $n$ は2~17、 $m$ は1~2、 $p$ は1~9の数である。]及び、これらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、第一、第二又は第三アミン塩が挙げられる。スルホン酸型の界面活性剤としては、 $C_nH_{2n+1}SO_3M$ 、 $C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_pSO_3M$ 又は $C_nH_{2n+1}ph-SO_3M$  ( $M$ は上記と同じ、 $p$ はフェニレン基、 $n$ は5~20、 $m$ は0~20)、 $C_nH_mC_6H_5(SO_3M)Oph(SO_3M)$  ( $ph$ はフェニレン基、 $n$ は1~30、 $m$ は3~61、 $M$ は水素または塩を表す)、 $C_nH_mph(SO_3M)$  ( $ph$ はフェニレン基、 $n$ は1~30、 $m$ は3~61、 $M$ は水素または塩を表す)が挙げられる。これらの具体例としては $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_3SO_3Na$ 、 $C_{12}H_{25}PhO(CH_2CH_2O)_3SO_3Na$ 、 $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_3SO_3Na$ 、 $C_{12}H_{25}phSO_3Na$ 、 $C_{12}H_{25}OPhSO_3Na$ 、 $RCH=CH(CH_2)_nSO_3Na$  ( $n$ は1~30を示す)、 $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ 、 $C_{12}H_{25}phC_6H_5(SO_3H)Oph(SO_3H)$ が例示される。なお、 $C_nH_m$ で表される基としては、 $n$ が1~30、かつ、 $m$ が3~61の条件をみたすであり、具体的には直鎖または分枝を有する脂肪族アルキル基、1以上の二重結合を有する脂肪族アルケニル基、分枝を有してもよい脂環式アルキル基、分枝を有してもよい脂環式アルケニル基、芳香族アルキル基が例示される。本発明において、フッ化水素酸と塩形成するヒドロキシルアミン類としては、ヒドロキシルアミン、 $N$ -メチルヒドロキシルアミン、 $N,N$ -ジメチルヒドロキシルアミン、 $N$ -エチルヒドロキシルアミン、 $N,N$ -ジエチルヒドロ

キシルアミン、N-プロピルヒドロキシルアミン、N-フェニルヒドロキシルアミンなどの炭素数1~4の直鎖又は分枝を有する低級アルキル基又はフェニル基で1又は2置換されたヒドロキシルアミンが挙げられる。

【0007】脂肪族アミン類としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミンなどの炭素数1~8の直鎖又は分枝を有する低級アルキル基で1、2または3置換された脂肪族アミン、モノフルオロメチルアミン、ジフルオロメチルアミン、トリフルオロメチルアミン、パーフルオロエチルアミン、パーフルオロプロピルアミン、パーフルオロイソプロピルアミン、パーフルオロブチルアミン、パーフルオロヘキシルアミン、パーフルオロオクチルアミン、ジ（パーフルオロメチル）アミン、ジ（パーフルオロエチル）アミン、ジ（パーフルオロプロピル）アミン、ジ（パーフルオロイソプロピル）アミン、ジ（パーフルオロブチル）アミン、トリ（パーフルオロメチル）アミン、トリ（パーフルオロエチル）アミン、トリ（パーフルオロプロピル）アミン、トリ（パーフルオロイソプロピル）アミン、トリ（パーフルオロブチル）アミンなどの炭素数1~8の直鎖又は分枝を有する少なくとも1つのフッ素原子含有低級アルキル基で1、2または3置換された脂肪族アミン、モノエタノールアミン、エチレンジアミン、2-（2-アミノエチルアミノ）エタノール、ジエタノールアミン、ジプロピルアミン、2-エチルアミノエタノール、ジメチルアミノエタノール、エチルジエタノールアミンなどが、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミンが挙げられる。

【0008】芳香族アミン類としては、アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、ベンジルアミン、ジベンジルアミン、N-メチルベンジルアミンなどが挙げられる。

【0009】脂肪族ないし芳香族第4級アンモニウム塩としては、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトライソプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、トリメチル（2-ヒドロキシエチル）アンモニウム、テトラフェニルアンモニウムなどの脂肪族ないし芳香族第4級アンモニウムの塩酸塩、臭化水素酸塩、硫酸塩、硝酸塩などの鉍酸塩が挙げられる。

【0010】本発明のフッ化物塩は、フッ化水素酸（HF）とアンモニア、ヒドロキシルアミン類、脂肪族アミン類または芳香族アミン類の1対1の塩、または、脂肪族ないし芳香族第4級アンモニウムのフッ化物塩である。好ましいフッ化物塩は、NR<sub>4</sub>F（Rは水素又はフ

ッ素原子で置換されていても良い炭化水素基を示す）、より好ましくはNR<sub>4</sub>F（Rは水素又はRはフッ素原子で置換されていても良い炭素数1~4の直鎖又は分枝を有する低級アルキル基、フッ素原子で置換されていても良いフェニル基を示す）で表されるフッ化物塩が挙げられる。

【0011】本発明の重フッ化物塩は、フッ化水素酸（HF）とアンモニア、ヒドロキシルアミン類、脂肪族アミン類または芳香族アミン類の1対2の塩、または、脂肪族ないし芳香族第4級アンモニウムのフッ化物塩である。好ましい重フッ化物塩は、NR<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>（Rは水素又はフッ素原子で置換されていても良い炭化水素基を示す）、より好ましくはNR<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>（Rは水素又はRはフッ素原子で置換されていても良い炭素数1~4の直鎖又は分枝を有する低級アルキル基、フッ素原子で置換されていても良いフェニル基を示す）で表される重フッ化物塩が挙げられ、特に一水素二フッ化アンモニウムが好ましい。

【0012】ヘテロ原子を有する有機溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、エチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール（IPA）、1-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、4-ヘプタノール、1-オクタノール、1-ノニルアルコール、1-デカノール、1-ドデカノールなどのアルコール類；エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、プロピレングリコール、2,3-ブタンジオール、グリセリンなどのポリオール類、アセトン、アセチルアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどのアルデヒド類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのアルキレングリコールモノアルキルエーテル；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、トリフルオロエタノール、ペンタフルオロプロパノール、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール等のフッ素アルコール等のフッ素アルコール、スルホラン、ニトロメタンからなる群から選ばれる少なくとも1種が例示され、より好ましくはアルコール類およびケトン類からなる含酸素有機溶媒が挙げられる。アルコール類としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール（IPA）が挙げられる。ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、1,3-ジヒドロキシアセトンなどが挙げられる。

【0013】本発明のポリマー剥離液組成物は、通常(1)フッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも1種を0.001～1質量%、アニオン系界面活性剤を0.001～10質量%(3)ヘテロ原子を有する含酸素有機溶媒29～99.988質量%、及び(4)水を0.01～60質量%含む；好ましくは(1)フッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも1種を0.005～1質量%、(2)アニオン系界面活性剤を0.01～1質量%(3)含酸素有機溶媒58.0～99.975質量%、及び(4)水を0.01～40質量%含む。

【0014】本発明のポリマー剥離液組成物を用いたポリマーの剥離は、被処理物（例えばビアホール、コンタクトホールを有する半導体基板）を該組成物溶液に浸漬し、例えば15～40℃程度で0.5～30分間程度処理することにより行うことができる。本発明のポリマー剥離液のTHOX及びBPSGに対するエッチングレートが25℃で100Å/min以下、好ましくは80Å/min以下、より好ましくは60Å/min以下、特に50Å/min以下である。

【0015】本発明のポリマー剥離液に含まれる重フッ化物塩（例えば一水素二フッ化アンモニウム）は、重フッ化物塩（例えば一水素二フッ化アンモニウム）の結晶又は水溶液を加えてもよく、理論量のフッ化物塩（例えばフッ化アンモニウム）とHFを加えて、ポリマー剥離液中で重フッ化物塩（例えば一水素二フッ化アンモニウム）を形成させてもよい。

【0016】本発明のポリマー剥離液に含まれるフッ化アンモニウムは、フッ化アンモニウムの結晶又は水溶液が利用できる。

【0017】

【発明の効果】本発明によれば、腐食され易いAl、Al-Cu、Cu、W、Al-Si、Al-Si-Cu等の基板や金属に対する低腐食性を有し、レジスト等に由来するポリマーを低温且つ短時間の処理で高い剥離性を備えたポリマー剥離液を提供することができる。

【0018】本発明のポリマー剥離液組成物は、ネガ型及びポジ型レジストを含めてアルカリ水溶液を用いて現像できるレジストに有利に使用できる。前記レジストとしては、(i)ナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂を含有するポジ型レジスト、(ii)露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する化合物及びアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジスト、(iii)露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する基を有するアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジスト、及び(iv)光により酸を発生する化合物、架橋剤及びアルカリ可溶性樹脂を含有するネガ型レジスト等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例を用いてより詳細に説明する。

【0020】なお、以下において、酸化膜のエッチングレートはRudolf Research社 Auto

EL-IIIエリプソメーターを用いてエッチング前後の膜厚を測定することで行った。ポリマー剥離液のエッチングレートは、各ポリマー剥離液を25℃で各膜をエッチングし、エッチング処理前の膜厚とエッチング処理後の膜厚の差をエッチング時間で割って算出したものである。

実施例1～8及び比較例1～5

以下に示される組成のポリマー剥離液を、常法に従い製造した。

実施例1：C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(SO<sub>3</sub>H)Oph(SO<sub>3</sub>H) (0.15%)、NH<sub>4</sub>F (0.22%)、水 (7.5%)、残りIPA；

実施例2：C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(SO<sub>3</sub>H)Oph(SO<sub>3</sub>H) (0.15%)、NH<sub>4</sub>F (0.185%)、水 (15%)、残りIPA；

実施例3：C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(SO<sub>3</sub>H)Oph(SO<sub>3</sub>H) (0.15%)、NH<sub>4</sub>F (0.185%)、水 (20%)、残りIPA；

実施例4：C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(SO<sub>3</sub>H)Oph(SO<sub>3</sub>H) (0.15%)、NH<sub>4</sub>F (0.185%)、水 (25%)、残りIPA；

実施例5：C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(SO<sub>3</sub>H)Oph(SO<sub>3</sub>H) (0.15%)、NH<sub>4</sub>F (0.185%)、水 (30%)、残りIPA；

実施例6：C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(SO<sub>3</sub>H)Oph(SO<sub>3</sub>H) (0.15%)、NH<sub>4</sub>F (0.093%)、水 (7.5%)、残りIPA；

実施例7：C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(SO<sub>3</sub>H)Oph(SO<sub>3</sub>H) (0.15%)、NH<sub>4</sub>F (0.093%)、水 (15%)、残りIPA；

実施例8：C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(SO<sub>3</sub>H)Oph(SO<sub>3</sub>H) (0.15%)、NH<sub>4</sub>F (0.093%)、水 (20%)、残りIPA；

実施例9：C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(SO<sub>3</sub>H)Oph(SO<sub>3</sub>H) (0.15%)、NH<sub>4</sub>F (0.093%)、水 (25%)、残りIPA；

実施例10：C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(SO<sub>3</sub>H)Oph(SO<sub>3</sub>H) (0.15%)、NH<sub>4</sub>F (0.093%)、水 (30%)、残りIPA；

実施例11：C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(SO<sub>3</sub>H)Oph(SO<sub>3</sub>H) (0.075%)、NH<sub>4</sub>F (0.185%)、水 (7.5%)、残りIPA；

実施例12：C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(SO<sub>3</sub>H)Oph(SO<sub>3</sub>H) (0.075%)、NH<sub>4</sub>F (0.185%)、水 (15%)、残りIPA；

実施例13：C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(SO<sub>3</sub>H)Oph(SO<sub>3</sub>H) (0.075%)、NH<sub>4</sub>F (0.185%)、水 (20%)、残りIPA；

PA;

実施例14:  $C_{12}H_{10}$ ,  $C_6H_5(SO_3H)Oph(SO_3H)$   
(0.075%),  $NH_4F$  (0.185%), 水 (25%)、残りIPA;

実施例15:  $C_{12}H_{10}$ ,  $C_6H_5(SO_3H)Oph(SO_3H)$   
(0.075%),  $NH_4F$  (0.185%), 水 (30%)、残りIPA;

実施例16:  $C_{12}H_{10}$ ,  $C_6H_5(SO_3H)Oph(SO_3H)$   
(0.075%),  $NH_4F$  (0.093%), 水 (7.5%)、残りIPA;

実施例17:  $C_{12}H_{10}$ ,  $C_6H_5(SO_3H)Oph(SO_3H)$   
(0.075%),  $NH_4F$  (0.093%), 水 (15%)、残りIPA;

実施例18:  $C_{12}H_{10}$ ,  $C_6H_5(SO_3H)Oph(SO_3H)$   
(0.075%),  $NH_4F$  (0.093%), 水 (20%)、残りIPA;

実施例19:  $C_{12}H_{10}$ ,  $C_6H_5(SO_3H)Oph(SO_3H)$

(0.075%),  $NH_4F$  (0.093%), 水 (25%)、残りIPA;

実施例20:  $C_{12}H_{10}$ ,  $C_6H_5(SO_3H)Oph(SO_3H)$   
(0.075%),  $NH_4F$  (0.093%), 水 (30%)、残りIPA;

比較例1:  $C_{12}H_{10}$ ,  $phO(CH_2CH_2O)_3H$  (0.15%),  $NH_4HF$   
(0.01%),  $NH_4F$  (0.065%), 水 (7.5%)、残りIPA;

比較例2:  $NH_4F$  (0.055%)、水 (10%)、残りIPA;

#### 10 試験例1: メタル腐食試験

22℃のポリマー剥離液100gに、3cm×3cmのCuテストピース、Alウェハ、Wウェハを別々に30分間浸漬し、薬液中に溶出したCu、Al、W濃度をICP-MSで測定し、エッチングレートを算出した。結果を表1に示す。

【0021】

【表1】

ポリマー剥離液	Al(μg/分)	Cu(μg/分)	W(μg/分)
実施例1	0.1以下	0.1以下	0.1以下
実施例2	0.1以下	0.1以下	0.1以下
実施例3	0.1以下	0.1以下	0.1以下
実施例4	0.1以下	0.1以下	0.1以下
実施例5	0.1以下	0.1以下	0.1以下
実施例6	0.1以下	0.1以下	0.1以下
実施例7	0.1以下	0.1以下	0.1以下
実施例8	0.1以下	0.1以下	0.1以下
実施例9	0.1以下	0.1以下	0.1以下
実施例10	0.1以下	0.1以下	0.1以下
実施例11	0.1以下	0.1以下	0.1以下
実施例12	0.1以下	0.1以下	0.1以下
実施例13	0.1以下	0.1以下	0.1以下
実施例14	0.1以下	0.1以下	0.1以下
実施例15	0.1以下	0.1以下	0.1以下
実施例16	0.1以下	0.1以下	0.1以下
実施例17	0.1以下	0.1以下	0.1以下
実施例18	0.1以下	0.1以下	0.1以下
実施例19	0.1以下	0.1以下	0.1以下
実施例20	0.1以下	0.1以下	0.1以下

【0022】表1の結果から、本発明のポリマー剥離液は金属腐食性が非常に低いことが明らかになった。

#### 試験例2: ポリマー剥離性能試験I

表面にAl配線層(Ti/TiN層-Al層-Ti/TiN層の3層構成)を蒸着したシリコンウェハ上に、常法に従いナフトキノン/ノボラック樹脂系のポジ型フォトリソレジストからなるレジストパターンを形成した。得られたレジストパターンを有するシリコンウェハを、常法に従いメタルドライエッチング処理し、次いで、酸素ガスでアッシング処理して残存するレジストを除去した。

【0023】得られた表面に金属配線を有するシリコン

ウェハを、実施例1～8及び比較例1～4のいずれかのポリマー剥離液に25℃で10分間浸漬しポリマーの剥離処理を行った。処理したウェハを純水でリンス処理し、シリコンウェハのアッシング残渣(ポリマー性デポ物)の剥離状況及び配線メタルの腐食の有無をSEM(走査型電子顕微鏡)の写真観察により評価した。ポリマー性デポ物の剥離状況は、「良好」、「不完全」の2段階評価、配線メタル腐食の有無は腐食の「有り」、「無し」の2段階評価とした。結果を表2に示す。

【0024】

【表2】

ポリマー剥離液	デポ物剥離状況	配線メタルの腐食
実施例1	良好	無し
実施例2	良好	無し
実施例3	良好	無し
実施例4	良好	無し
実施例5	良好	無し
実施例6	良好	無し
実施例7	良好	無し
実施例8	良好	無し
実施例9	良好	無し
実施例10	良好	無し
実施例11	良好	無し
実施例12	良好	無し
実施例13	良好	無し
実施例14	良好	無し
実施例15	良好	無し
実施例16	良好	無し
実施例17	良好	無し
実施例18	良好	無し
実施例19	良好	無し
実施例20	良好	無し
比較例1	不完全	無し
比較例2	不完全	無し

【0025】表2の結果から、本発明のポリマー剥離液は、配線層上のポリマー性デポ物を良好に剥離する条件で、配線メタルを腐食しないことが明らかになった。

#### 試験例3：ポリマー剥離性能試験II

表面に層間絶縁膜、その下層にA1配線層(Ti/TiN層-A1層-Ti/TiN層の3層構成)を有するシリコンウェハ上に、常法に従いナフトキノン/ノボラック樹脂系のポジ型フォトリソからなるレジストパターンを形成した。得られたレジストパターンを有するシリコンウェハを、常法に従い酸化膜ドライエッチング処理し、ビアホールを形成した。次いで、酸素ガスでアッシング処理を行い、残存するレジストを除去した。

【0026】得られたビアホールを有するシリコンウェ

ハを、実施例1～8及び比較例1～4のいずれかのポリマー剥離液に25℃で10分間浸漬しポリマーデポ物の剥離処理を行った。処理したウェハを純水でリンス処理し、シリコンウェハのアッシング残渣(ポリマー性デポ物)の剥離状況及び配線メタルの腐食の有無をSEM(走査型電子顕微鏡)の写真観察により評価した。前記ポリマー性デポ物の剥離状況は、「良好」、「不完全」の2段階評価、配線メタル腐食の有無は腐食の「有り」、「無し」の2段階評価とした。結果を表3に示す。

【0027】

【表3】

ポリマー剥離液	デポ物剥離状況	配線メタルの腐食
実施例1	良好	無し
実施例2	良好	無し
実施例3	良好	無し
実施例4	良好	無し
実施例5	良好	無し
実施例6	良好	無し
実施例7	良好	無し
実施例8	良好	無し
実施例9	良好	無し
実施例10	良好	無し
実施例11	良好	無し
実施例12	良好	無し
実施例13	良好	無し
実施例14	良好	無し
実施例15	良好	無し
実施例16	良好	無し
実施例17	良好	無し
実施例18	良好	無し
実施例19	良好	無し
実施例20	良好	無し
比較例1	不完全	無し
比較例2	不完全	無し

【0028】表3の結果から、本発明のポリマー剥離液は、層間絶縁膜上又はビアホール中のデポ物を除去できることが明らかになった。

#### 試験例4：絶縁膜のエッチングレート

ビアホールは酸化膜で形成されており、洗浄液のエッチングレートが速いとホールの形状が洗浄により、大きく

変化してしまう。そこで本発明のポリマー剥離液の各種酸化膜に対するエッチングレートを調べた。

【0029】実施例1～20のポリマー剥離液に、シリコン基板表面に熱酸化膜、BPSG膜、NSG膜を各々形成した試験基板を25℃でエッチングし、それぞれの

膜に対するエッチングレートを求めた。結果を表4に示す。なお、表中のエッチングレートは、いずれも(A/min)である。

【0030】

【表4】

ポリマー剥離液	熱酸化膜	BPSG膜	NSG膜
実施例1	15	29	24
実施例2	5.4	26	20
実施例3	2.0	28	15
実施例4	1.2	22	12
実施例5	0.7	17	8.4
実施例6	8.5	25	14
実施例7	8.1	28	18
実施例8	0.5	20	9.5
実施例9	0.8	18	8.4
実施例10	0.2	15	5.2
実施例11	5.8	17	17
実施例12	8.1	15	14
実施例13	0.7	14	10
実施例14	0.4	18	8.8
実施例15	0.2	10	5.8
実施例16	8.8	10	6.9
実施例17	1.4	9.8	5.7
実施例18	0.5	8.2	4.8
実施例19	0.8	7.8	8.4
実施例20	0.2	6.1	2.4

【0031】表4の結果は、本発明のポリマー剥離液がビアホールの形状を大きく変形することなく、熱酸化

膜、BPSG膜、NSG膜等の各膜に付着したポリマーを除去できることを示す。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H096 AA25 LA03  
 4J038 GA06 GA09 GA10 GA12 GA13  
 GA16 JA19 JA20 JA22 JA26  
 JA33 JA38 JA70 JB03 JB06  
 JB09 JB11 JB13 JB27 JB32  
 JC11 JC13 KA06 KA09 MA08  
 NA03 NA10 NA20 PB09 PB11  
 5F043 AA37 BB25 GG10  
 5F046 MA02